

Claim Translation of Japanese Patent Examined Publication No. H5-2625

Claims

1. Method for manufacturing a carbon material for a fuel cell, comprising:  
  
infusibly treating a woven or non-woven fabric constructed of an organic  
  
synthetic fiber;  
  
impregnating a thermosetting resin into said fabric in the weight ratio of  
  
40-80 : 100; and  
  
solidifying and baking said fabric impregnated with said thermosetting  
  
resin after laminating and pressing said fabric.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑪ 特許公報(B2)

平5-2625

⑫ Int. Cl.<sup>8</sup>

C 04 B 35/52  
B 32 B 9/00  
H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

E 7310-4G  
7365-4F  
B 9062-4K

⑬ 公告 平成5年(1993)1月12日

発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池用炭素材の製造法

⑮ 特 願 昭59-114507

⑯ 公 開 昭60-280469

⑰ 出 願 昭59(1984)6月6日

⑱ 昭60(1985)12月23日

⑲ 発 明 者 小 松 靖 門 長野県大町市大字大町南原町3392-1

⑳ 発 明 者 植 村 武 夫 長野県大町市大字大町6953-4

㉑ 発 明 者 村 上 繁 長野県大町市大字大町8326-48

㉒ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉓ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

㉔ 審 査 官 井 出 隆 一

㉕ 参 考 文 献 特開 昭53-4011 (JP, A) 特公 昭48-23793 (JP, B1)

米国特許4064207 (US, A)

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 有機合成繊維の織布もしくは不織布を不融化処理し、この100重量部に熱硬化性樹脂を40~80重量部含浸し、積層、圧着した後硬化、焼成することを特徴とする燃料電池用炭素材の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は高強度にして不通気性のガラス状炭素材の製造法に関し、特に燃料電池に好適な炭素材の製造法に関する。

ガラス状炭素は基本的にはジビニルベンゼン樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂を硬化、焼成することによって得られる。

熱硬化性樹脂を例えば薄板状に成形し、硬化、焼成すると、樹脂は熱処理中に大きく収縮し、同時に熱分解によってガスが発生するが、そのガスの抜け穴を残さないように十分ゆつくり熱処理しないと亀裂が生じたり、ピンホールが発生したりする。そのためフルフリルアルコールでは基材に薄く塗布し、硬化、次いで更に塗布、硬化を繰返し行なつて、所定の厚みにして焼成する方法もとられている。しかし、このような方法では生産性が悪く、また強度的にも脆く十分でない。

炭素材の強度を高めるために炭素繊維の織布あるいは不織布に熱硬化性樹脂を含浸し、硬化、焼

成する方法も公知である。この場合、大きな問題は炭素繊維は既に熱処理されたものであるので、硬化、焼成過程で変化しないのに対し、樹脂は大きく収縮するため、両者のアンバランスが生じ、成形体に亀裂が生じ易いことである。

熱硬化性樹脂に炭素微粉を添加する方法もある。これによると硬化中におけるガスの抜け易さが改善されるが、耐通気特性を上げることはむずかしく、また強度的にも不十分である。

10 セルロース繊維、例えば紙に熱硬化性樹脂を含浸し、焼成する方法は既に我々が提案しているが、セルロース繊維の収縮が非常に大きいため、焼成を極めて徐々に行なつたり、また樹脂の中で収縮率の大きい乾性油変性フェノール樹脂等を使用しないと亀裂が生じ易い。

15 本発明はこれらの樹脂と繊維の熱挙動を解明した結果到達したもので、その特徴は燃料電池用の炭素材の製法において、有機合成繊維の不融化した織布もしくは不織布に熱硬化性樹脂を含浸し、これを積層、圧着した後硬化、焼成することにある。

20 有機合成樹脂から炭素繊維をつくるには先ず不融性、次いで炭化される。不融化しないと繊維の形態が保持されないからである。不融化は空気中

150~300℃程度に加熱して行なわれる。繊維は不融化においても収縮するが、その後の炭化過程で大きく収縮する。

本発明は有機合成繊維の織布もしくは不織布を不融化処理し、これに熱硬化性樹脂を含浸し、積層、圧着後硬化、焼成する。不融化繊維は強度が弱く、樹脂を加えて混練すると短繊維化する傾向があるので織布もしくは不織布にして樹脂を含浸する。

含浸したものを次に硬化、焼成すれば、樹脂、繊維ともに収縮し、繊維は炭素繊維となり、樹脂炭化物により強固に結合される。

繊維を不融化処理するのは有機合成繊維そのものでは熱処理の過程で樹脂と繊維が融合し、一体化してしまつて、繊維による補強の役割が消失するからである。

本発明において、有機合成繊維としてはアクリロニトリル及びその変性繊維、フェノール繊維等の不融化したとき、ある程度強度をもつものであつて、ビッチ繊維は極端に弱いので、本発明には含まれない。これらの織布としては平織り等でよく、織り方には特に限定ない。そして均質性の製品とする場合は繊維は織らずに一律に配列したものでもよい。また異方性の製品を望むときは、それに応じて繊維の織り方に、例えば縦、横で異方性を与えるなどの方法をとることもできる。不織布のときは、熱硬化性樹脂で軽く結着して不融化すれば取扱いが容易である。

不融化処理は炭素繊維の製造において公知の方法を用いることができる。不融化温度は繊維の種類によつて異なり、ビッチ繊維などは比較的高いが、本発明においては繊維の収縮を問題とするので、収縮性が十分残留する範囲で不融化処理温度は高くても本発明の支障にはならない。従つて不融化後、400℃程度まであれば熱処理したものでもよく、これも本発明の範囲に含まれる。このように熱処理した繊維は樹脂含浸後、焼成過程で約15~25%程度収縮する。この収縮率は樹脂の収縮率よりは幾分大きくするのが高強度等の特性上好ましい。

熱硬化性樹脂はジビニルベンゼン樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂等の液状、未硬化の樹脂が用いられ、これらはアセトン、アルコール等の溶剤で希釈して、粘度を調整して使用することが好

ましい。フェノール樹脂は桐油等で変性したものも使用できる。

含浸は例えば織布を樹脂液に浸漬する等の方法で行なうことができる。含浸する樹脂量は目的とする製品特性に応じて広く変えることができるが、一般的には溶剤を除く、樹脂分として不融化炭素繊維100重量部に対し、40~80重量部である。40重量部未満では炭素材の強度が下がり、80重量部を超えると焼成時にガスが抜けきれず、炭素材に気泡が多くなる。

本発明においては特に不通気性の炭素材を目的とするため、コークス等の炭素微粉は不通気特性に殆んど影響しない少量の場合を除き、使用しないことが望ましい。

樹脂を含浸した織布もしくは不織布は圧着し、所定の樹脂含有量とし、乾燥する。硬化焼成は炭素材が薄板であつて、特に高密度のものを得る場合は鉄板等の間に挟んで行なうことが好ましい。硬化は樹脂の種類で定まる硬化温度で行なうが、緩やかに昇温し、所定の温度で保持する。焼成も同様に徐々に昇温し、樹脂が炭化する温度以上にして保持する。通常は800℃以上の温度である。

樹脂含浸した不融化繊維の織布もしくは不織布はこれを複数枚積層し、圧着して所定の厚みにして用いる。

熱硬化性樹脂を使用しているので硬化、焼成の際形状は保持される。そして含浸後積層して所定の厚みにするので、厚いものに含浸するのに比べ、内部まで均一含浸ができ、これによつて強度の高い炭素材が得られる。

本発明の方法に従えば大きな炭素材、例えば広い薄板も容易に製造することができる。この薄板は気密性に優れ、ガラス状で不通気性であり、かつ電導性がよいので、焼酸型等の燃料電池のセパレーターとして好適である。

#### 実施例 1

アクリロニトリル重合体繊維を平織した織布を空气中、250℃で70分間不融化処理した。これから50cm×50cmのシートを切り出し、アルコールで希釈したフェノール樹脂液中に浸し、引上げて軽く圧着し、余分の樹脂を排除した(含浸量約40重量%)。これを乾燥後、5枚重ね合わせて圧着し、厚さ1.0mmシート状に成形した。このシートを鉄板に挟んで50kg/cm<sup>2</sup>の圧力で焼く150℃まで20分

で昇降温し、20分保持して硬化させた。

次いで窒素雰囲気中で1000℃まで96時間で昇温し、炭化した。シートは訳42cm×42cmになっており、一方向で約18%収縮した。

得られたシートの特性は以下の通り。

曲げ強度 (kg/cm)	かさ比重	通気性 (cm/sec)	電気比抵抗 (Ω-cm)
1800	1.51	$2.1 \times 10^{-8}$	0.005

比較例 1~4

第1表に示すコークス粉(200メッシュ下95%の石油コークス)、不融化繊維(長さ0.5~1cmの

チヨップ)、フェノール樹脂を混合し、室温で40分間シグマミキサで混和し、幅2cm、長さ12cm、厚さ1cmの薄板に成型した。表中PAN系繊維(ポリアクリロニトリル繊維)は230℃、空気中で、110分間加熱して不融化したもの、ピッチ系は空气中280℃で約60分間加熱して不融化したものである。

成型後80kg/cm<sup>2</sup>、160℃で25分間保持して硬化し、次いで無加圧、不活性雰囲気中で2000℃に加熱して焼成した。その特性は第1表の通り。

第 1 表

比較例	コークス粉(g)	不融化繊維(g)	フェノール樹脂(g)	かさ比重	曲げ強度(kg/cm)	通気率(cm/sec)
1	1000	ピッチ系 30	330	1.56	440	$3 \times 10^{-1}$
2	1000	// 200	390	1.59	550	$2 \times 10^{-1}$
3	1000	PAN系 200	390	1.58	710	$2 \times 10^{-1}$
4	200	// 1000	640	1.56	1360	$6 \times 10^{-5}$